

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-256928

⑪ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)11月14日
C 03 B 8/02		7344-4G	
C 01 B 33/152		6526-4G	
// C 03 B 37/016		8216-4G	
G 02 B 6/00		S-7370-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ガラスの製造方法

⑮ 特 願 昭60-96676

⑯ 出 願 昭60(1985)5月9日

⑰ 発 明 者 吉 田 伊 知 朗 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑱ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 原料の少なくとも1つをシリコンのアルコキシドとするゲル化しうる第1のゾル液に、ガラス原料を含む粉末を混合し、得られた第2のゾル液をゲル化させ、得られたゲルを乾燥させ、該乾燥ゲルを焼結してガラスを得る方法に於いて、第1のゾル液と粉末を混合して得た第2のゾル液は、増粘剤と粒径1ミクロン以上のガラス原料粒子を含んでなるものであることを特徴とするガラスの製造方法。
- (2) 前記増粘剤はガラス原料の微粒子である特許請求の範囲第(1)項記載のガラスの製造方法。
- (3) 前記粉末はガラス原料の微粒子が凝集して2次粒子となつたものであつて、第1のゾル液と混合する際、該2次粒子の1部が壊れ、壊れた粒子が増粘剤として働くことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のガラスの

製造方法。

- (4) 前記粉末はガラス原料の微粒子を含む液を噴霧乾燥したものである特許請求の範囲第(3)項記載のガラスの製造方法。

- (5) 前記粉末は2次粒径の平均が、1ミクロン以上、100ミクロン以下である特許請求の範囲第(3)項または第(4)項に記載のガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ゾルゲル法によりガラスを製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

現在、光ファイバーのプリフォームを作製する方法としては、VAD法をはじめとする、810℃等を火炎中に通しガラス微粒子をターゲット上に堆積させ、得られたガラス多孔質体を焼結しガラス塊を得る、という方法が主流になつてゐる。これは高純度の多孔質ガラスを比較的安価に得られる優れた方法である。しかしこの方法

は気相反応であるため、添加物として使える物質がガス化できるものに限られる、という欠点があつた。

そこで、近年、この欠点を補う方法として、Siを主体とした金属アルコキシドを加水分解し、シリカゲルあるいは添加元素を含むシリカゲルを得、該シリカゲルを乾燥させた後無孔化処理等を行い透明ガラスを得る方法が盛んに研究されている。

一例を挙げれば、シリコンテトラメトキシド等のSiのアルコキシドを、エタノールと十分に攪拌混合した後、水を加え更に攪拌して加水分解する。この時水にはアンモニア等pH調整剤を加えておくことが好ましい。加水分解反応の開始と共に粒子の析出が始まり、該反応溶液を一端を封じたパイプに流しこみゲル化させる。ゲル化後これを水中で押し出し、ゆつくり乾燥するよう内径がゲルよりもやや大きなパイプに移し乾燥させる。乾燥するに従いゲルは収縮する。このようにして得たゲルを取りだし、例え

密度が、ゲルの上部と下部で異なつたり、あるいは粒子を完全に沈ませてからゲル化させると、ゲル、特に長いゲルを取り出すのが困難になり、とり出した後も弾性が少なく、小さいひずみで割れてしまうなど扱いにくい場合があつた。

本発明はこのような従来法の欠点を解消すること、すなわち乾燥・焼結の際に割れにくく、均一でかつ扱いやすいゲルを得る手段に関し、それにより安定したガラスの製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は原料の少なくとも1つをシリコンのアルコキシドとするゲル化しうる第1のゾル液に、ガラス原料を含む粉末を混合し、得られた第2のゾル液をゲル化させ、得られたゲルを乾燥させ、該乾燥ゲルを焼結してガラスを得る方法に於いて、第1のゾル液と粉末を混合して得た第2のゾル液は、増粘剤と粒径1ミクロン以上のガラス原料粒子を含んでなるものであることを特徴とするガラスの製造方法により前記目

的を達成するものである。

ば酸素と塩素を含むH₂O雰囲気中にて加熱する等により無孔化処理を行い、透明ガラスを得ることができる。

このようにいわれるゾルゲル法は各種の物質を容易に添加できるという長所がある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上記の従来法ではゲルが乾燥・焼結の過程で割れ易い、などの欠点がある。

本発明者らは、これらの欠点を除くため、ゾル液に、コロイドになる、またはならない大きさの粒子を加えることを既に提案しており、効果をあげている。(特願昭59-192581、60-13538各号明細書) なお、ゾル、ゲル、という言葉は本来はコロイドに対して定義されたものであるが、ここではコロイドにならない大きさの粒子を含むゾル、ゲルをもゾル、ゲルと呼ぶことにする。

ところが、この方法でコロイドにならない大きさの粒子を加えた場合、粒子によつてはゲル化完了前に粒子が下に沈もうとし、ゲルのかさ

的を達成するものである。

本発明の特に好ましい実施態様としては、該増粘剤がガラス原料の微粒子である上記のガラスの製造方法を挙げることができる。

以下に本発明の方法を詳述する。

本発明におけるシリコンのアルコキシドとしては、例えばSi(OC₂H₅)₄、Si(OC₂H₅)₃等を用いることができ、これらを原料の1つとする第1のゾル液は、例えばシリコンのアルコキシドをエタノール等と混合したのちアンモニア水を加えさらによく混合する等の方法によつて製造する。

得られた第1のゾル液に、ガラス原料を含む粉末を加え、第2のゾル液を得るが、該第2のゾル液は増粘剤と粒径1ミクロン以上のガラス原料粒子を含んでなるように、ガラス原料を含む粉末を選ぶ。

上記第2のゾル液に含まれるガラス原料粒子の粒径が1μ未満のものばかりであると、得られたゲルが乾燥時にやや割れやすいからである。

特開昭61-256928 (3)

また本発明の増粘剤は上記粉末に含まれていてもよいし、別に加えてもよい。

該増粘剤はゲル化前に粒径 1μ 以上のガラス原料粒子が沈むのを防ぐ作用を持つ。どの程度の粘性が適当かは、ゲル化時間、粒径、粒子の形などによつて異なる。粘性が高すぎると、脱気したりゾル液を型に流しこんだりするのが、困難であり、低すぎるとゲル化前に粒子が下に沈んでしまう。その中間の濃度が好ましい。

本発明における増粘剤としてはガラス原料の微粒子・水溶性セルロース等を用いることができるが、これに限定されることはなく、上記した作用を有するものであればよい。増粘剤としてガラス原料の微粒子を用いると、水溶性セルロースのように、焼結時にとり除く必要が無く都合が良い。特に SiO_2 の微粒子は造粘作用が大きく、また安価でかつ高純度のものが得やすく優れている。この微粒子は、成分、粒子の形、 OH 基密度などにより、適当な径が異なるが大むね 0.005μ から 1μ 程度、好ましくは

0.005μ から 0.5μ である。粒子の形がいびつな場合には、これより大きくても増粘作用を示すこともあるようである。加える量も条件によつて異なる。前述の適当な粘性となるように加えるのが良い。

第1のゾル液に加える粉末として、微粒子が軽く造粒されて2次粒子となつたものを用いると優れた結果が得られる。この場合、粉末を、第1のゾル液と混合する際2次粒子の1部がこわれ、こわれた粒子が造粘剤として働くものと考えられる。1次粒子は、適当な増粘作用をあたえるものであれば良い。この値は条件によつて異なるが大むね 0.005 から 1μ 程度が適当なことが多いようである。1次粒子が小さすぎると粒子どうしの結合が強くなりやすく、2次粒子が混合時にこわれなくなる場合がある。また1次粒子が大きすぎると増粘作用が少なくなるので、前述の範囲にこだわらず適当な粒径を条件にあわせて選べば良い。

2次粒子の径は任意であるが平均2次粒径が

1μ から 100μ のあいだであると、ゲルの割れにくさ、均一性が特に優れているようである。この2次粒径が小さすぎると、乾燥・焼結の際割れやすい傾向があり、大きすぎると、ゲルが不均一になりやすい傾向がある。

1次粒子を造粒する方法としては、1次粒子を液体に分散させておいて、その液体を、

- ① 噴霧し、液滴を凍結乾燥する、
 - ② ビーカー等に入れ加熱し液体を蒸発させ、残留物を砕く、
 - ③ ビーカー等に入れ真空中に引くと共に加熱し液体を蒸発させ、残留物を砕く、
 - ④ 高温中に噴霧する（噴霧乾燥）、
- などの方法が公知であるがこれに限定されるものではない。

本発明者は研究の結果、噴霧乾燥によつて造粒することが、なかでも優れていることを見出した。これは造粒の強さ、粒径などが適当なためであると思われる。

本発明によつて得られるゲルはドーパントを

ドーブする際に割れにくく、不均一なドーブに対しても強い。このため、ゲル中にドーパントを不均一にドーブし、平面導波路、ロッドレンズを製造するのに適している。

均一なドーブをする場合は、ゲル化後にドーブするよりもドーブされた粉末を用いた方が、工程が簡単になる、仮焼が必要な場合は粉末状態で仮焼した方が楽になるなど便利な場合が多い。

ドーパントをドーブするには、①粉末中にドーブしておく、②第1のゾル液中にドーブしておく、③ドーパントを含む液をゲルにしみこませる、などの方法があり、いずれの方法によつてもよい。

本発明に用いるドーパントとしては、例えばGe, P, B, C, K, Na, Pb, Nd, Yb, Sb, Sn, Al等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ドーパントは酸化物あるいは酸化しうる化合物の形でドーブし、最終製品ガラス中では酸化物となるようにする。

特開昭61-256928 (4)

具体的なドーブ方法の例を挙げると、 SiO_2 コロイドと GeO_2 コロイドを水中に分散させておき、スプレードライすることにより、 Ge のドーブされた粉末を得ることができる。また SiO_2 コロイドを CaNO_3 水溶液中に分散させておきこれをスプレードライし、酸液中 600°C 程度で仮焼することにより、 Ca のドーブされた粉末を得ることができる。この他に、第1のゾル液に KBr を溶かしておくことにより K をドーブしたり、乾燥ゲルに NdI_3 と H_3BO_3 の水溶液をしみこませることにより Nd と B をドーブしたりできる。

また、これはドーバントではないが、ゲルに $\text{NH}_3 \cdot \text{HF}$ の水溶液をしみ込ませた後、適当な条件で焼結することにより、フッ素を含むガラスを得ることも可能である。

また本発明で得られるゲルは均一性が高く、乾燥時の収縮の少ないものにすることが可能であり、ガラス棒、ガラス板などの上に数 10μ 以上の比較的厚いゲル膜をつくることができる。

した。これをビーカーに移し、 60 Torr 程度の圧力で脱気した後、1端をテフロンテープで封じた内径 6 mm のパイプに注ぎゲル化させた。その後テープをはずしゲルを水中に押し出した。このゲルの一部をとりアルミ箔の上におき1晩乾燥させた。乾燥後、ゲルに5%のほう酸水溶液をしみこませ、もう1度乾燥した。これを温度 500°C で空気中で仮焼し、 H_2 中で 1450°C まで昇温しガラスを得た。

比較例 1

粒径 0.05μ 程度のシリカ粉末を加えなかつたこと以外は実施例1と同様にして、パイプ中にゲルを得た。ゲルの上部は粉末がなく、ほとんどの粒子は下に沈んでいた。多量の粒子を含む部分の長さは 30 cm 程度であつた。このゲルはパイプ内面との摩擦が大きき押し出せなかつた。

比較例 2

粒径 10μ 、 0.05μ 程度のいずれのシリカ粒子も加えなかつたこと以外は実施例1と同様

これを適当な条件で焼結することにより、ガラス板・ガラス板上に異質のガラス層をつけることが可能である。

〔実施例〕

以下、実施例により、本発明の方法を具体的に説明する。

実施例 1

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 304 g 、エタノール 200 g 、水 3496 g を混合し5%のシリカゾル液を得た。これを 250°C で噴霧乾燥することにより平均粒子径 10μ 程度の球形のシリカ粒子を得た。この粒子は強く造粒されており簡単にはこわれなかつた。

次に $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 19 g 、エタノール 23 g 、13%アンモニア水1滴を含む水 19 g をよく混合しミキサーに入れた。この中に、前記シリカ粉末 30 g を加えよく混合した。さらにこの中に粒径 0.05μ 程度のシリカ粉末(アエロジル NOX-50 の商品名で市販されている。) 45 g を加え混合したところ粘性は著るしく増

にしてゲルを得た。しかしゲルは乾燥中にポロポロに割れた。

実施例 2

粒径 0.05μ 程度のシリカ粉のかわりに 0.012μ 程度のシリカ粉(アエロジルの商品名で市販されている) 15 g を加えたこと以外は実施例1と同様にしてガラスを得た。

実施例 3

粒径 0.012μ 程度のシリカ粒子 120 g と水 300 g とをミキサーで混合し、 120°C 恒温槽で乾燥することにより、シリカ粒子を造粒した。

次に $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 19 g 、エタノール 23 g 、13%アンモニア水1滴を含む水 19 g をよく混合しミキサーに入れた。この中に前記造粒されたシリカ 25 g を加えよく混合したところ著るしく粘性が増した。これは造粒された粒子の一部がこわれ微粒子となつたためである。これをビーカーに移し 60 Torr 程度で脱気した。以後実施例1と同様にしてガラスを得た。

実施例 4

粒径 0.012μ 程度のシリカ粒子の 5 % 程度のゾル液を 250°C で噴霧乾燥することにより粒径 1.5μ 程度のシリカ粒子を得、これを 900°C で仮焼した。この粒子は弱く造粒されており、カバーガラスとスライドガラスの間にはさみ、ガラスを軽くこするだけでこわれた。

この粉末 1.5 g を実施例 3 の造粒されたシリカのかわりに用いてガラスを得た。このとき得られたゲルは、実施例 3 のゲルより、強度・均一性が高く優れていた。

実施例 5

1 次粒子径 0.3μ 程度、2 次粒子は形はいびつて粒径（最も長い部分）は平均が 2.5μ 程度だが 1μ 以下から 100μ 以上にまで及び、かつ 2 次粒子はこわれやすいシリカ粉末 3.0 g を用いた他は実施例 3、4 と同様にしてガラスを得た。

実施例 6

5 % のほう酸水溶液のかわりに 20 % ほう酸

波路の母材を得た。

実施例 9

実施例 8 と同様にして板状の乾燥ゲルを得た。このゲルにエタノールをしみこませた後、 $0.0(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の 1 % エタノール溶液に 5 秒つけ、続いてエタノールの 50 % 水溶液に 5 分つけた。これを乾燥後、5 % ほうさん水溶液をしみこませ再び乾燥した。

こうして得られたゲルを空気中 500°C で仮焼後 H_2O 中 1450°C で焼結し表面に屈折率の高い層を持つ平面導波路の母材を得た。なお粉末を加えずに得た乾燥ゲルは、水、エタノールなどにつけると割れるため、そのままではこの方法で導波路をつくることはできない。

実施例 10

実施例 5 ~ 9 と同様にして得たゾル液を石英パイプの内面に塗り乾燥し、これに 5 % ほう酸水溶液をしみこませ空気中 500°C で仮焼後 H_2O 中 1450°C で焼結した。このパイプを外側から酸水薬液であぶつたところ膜は透明化しパイ

プ内面に 200μ 程度のガラス膜がついたものを得た。

実施例 7

実施例 5、6 と同様にして得た乾燥ゲルに $0.0(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の 1 % エタノール溶液をしみこませ、その後エタノールの 50 % 水溶液中に 5 分間入れた。このゲルを乾燥後 5 % のほう酸水溶液をしみこませ再び乾燥した。その後実施例 5 と同様にして焼結し、 0.0 をドーブされたガラスを得た。

実施例 8

6 mm のパイプのかわりに 10 mm のパイプを用いた他は実施例 5、6、7 と同様にして乾燥ゲルを得た。このゲルを板状に研磨し、20 % ほう酸水溶液をしみこませ、40 % 硝酸セシウム水溶液に 5 秒間つけた後再び乾燥した。このゲルを空気中 500°C で仮焼後、 H_2O 中 1000°C で焼結し、表面に屈折率の高い層を持つ平面導

波路の母材を得た。

比較例 3

粉末を加えなかつた他は実施例 10 と同様にして石英パイプにゾル液を塗った。しかし、 1μ 以上の厚みの乾燥ゲル膜を割れ無しに得ることはできなかつた。

(発明の効果)

本発明は乾燥・焼結時に割れにくく、均一でかつ取り扱い時にも割れにくいゲルを得ることができ、それにより安定したガラスの製造方法を提供することができるという優れた効果を奏する。

代理人 内 田 明

代理人 荻 原 亮 一

代理人 安 西 篤 夫